

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/058853 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 307/00, 307/32 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013811 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 2004 (04.12.2004) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖSCH, Markus [DE/DE]; Sours-Allee 13, 55276 Dienheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietsstr.10, 67549 Worms (DE). SCHLITTER, Stephan [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). JÜNICKE, Henrik [DE/DE]; Friedrichsplatz 8, 68165 Mannheim (DE). SCHUBERT, Olga [RU/DE]; Friedrich-Profit-Str. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10357715.7 9. Dezember 2003 (09.12.2003) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DEFINED MIXTURES OF THF, BDO AND GBL BY GAS PHASE HYDROGENATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DEFINIERTEN GEMISCHEN AUS THF, BDO UND GBL DURCH GASPHASENHYDRIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for variable production of mixtures of optionally alkyl-substituted BDO, GBL and THF by two-stage hydrogenation in the gaseous phase of C4-dicarboxylic acids and/or the derivatives thereof, characterized in that a) a gas flow of C4-dicarboxylic acids and/or the derivatives thereof is hydrogenated in a first stage in the gaseous phase on a catalyst at a pressure of 2-100 bars and at a temperature of 200 °C to 300 °C in a first reactor in the presence of a catalyst in the form of catalyst moulded bodies with a volume of less than 20 mm<sup>3</sup>, consisting of 5 - 95 wt. % Cu-oxide and 5 - 95 wt. % of an oxide with acid centres in order to form a flow mainly consisting of optionally aryl-substituted GBL and THF, b) succinic anhydride optionally arising therefrom is separated by partial condensation, c) the products THF, water and GBL which remain predominantly in the gaseous phase during said partial condensation are reacted at the same pressure or at a pressure which is reduced in order to reduce flow losses in the hydrogenation circuit at a temperature of 150 to 240 °C in a second reactor on a catalyst of ≥ 95 wt. % CuO and 5 to 95 wt. % of one or several oxides selected from the group consisting of ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SrO, BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in order to form a mixture consisting of a flow containing BDO, GBL and THF, d) the hydrogen is separated from the products and returned to the hydrogenation, e) the products THF, BDO, GBL and Wasser are separated in a distillatory manner, a flow rich in GBL is optionally returned to the second reactor or is optionally removed therefrom and BDO, THF and GBL are processed in a distillatory manner, and the ratio of the products THF, GBL and BDO is adjusted in relation to each other in the region of 10 to 100 wt. % THF, 0 to 90 wt. % GBL and 0 to 90 wt. % BDO exclusively by varying the temperatures in the two hydrogenation areas, in addition to that of the GBL return flow.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur variablen Herstellung von Gemischen von gegebenenfalls alkylsubstituiertem BDO, GBL und THF durch zweistufige Hydrierung in der Gasphase von C4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man a) in einem ersten Schritt in der Gasphase einen Gasstrom von C4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten an einem Katalysator bei einem Druck von 2 bis 100 bar und einer Temperatur von 200°C bis 300°C in einem ersten Reaktor in Gegenwart eines Katalysator in Form von Katalysatorformkörpern mit einem Volumen kleiner als 20 mm<sup>3</sup>, die 5 bis 95 Gew.-% Cu-Oxid und 5 bis 95 Gew.-% eines Oxids mit sauren Zentren zu einem hauptsächlich aus gegebenenfalls alkylsubstituiertem GBL und THF haltigen Strom hydriert, b) eventuell entstandenes Bernsteinsäureanhydrid durch Partialkondensation abtrennt, c) die bei der Partialkondensation überwiegend in der Gasphase verbliebenen Produkte THF, Wasser und GBL unter gleichem oder um die Strömungsverluste im Hydrierkreislauf verringerten Druck und einer Temperatur von 150 bis 240°C in einem zweiten Reaktor an einem Katalysator der >= 95 Gew.-% CuO und 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SrO, BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem Gemisch aus BDO, GBL und THF enthaltenden Strom umsetzt, d) den Wasserstoff von den Produkten abtrennt und in die Hydrierung zurückführt, e) die Produkte THF, BDO, GBL und Wasser destillativ trennt, einen GBL-reichen Strom in den zweiten Reaktor gegebenenfalls zurückführt oder gegebenenfalls ausschleust und BDO, THF und GBL destillativ aufarbeitet, und das Verhältnis der Produkte THF, GBL und BDO zueinander im Bereich von 10 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 90 Gew.-% GBL und 0 bis 90 Gew.-% BDO nur durch Variation der Temperaturen in beiden Hydrierzonen sowie gegebenenfalls des GBL-Rückführstroms eingestellt wird.

WO 2005/058853 A2

WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). WINDECKER, Gunther [DE/DE]; Von-Sturmfeder-Strasse 7, 67067 Ludwigshafen (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*